

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>A61K 7/42</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/11235</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PC1/E/98/05293		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. August 1998 (20.08.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 37 737.8 29. August 1997 (29.08.97) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE), Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim (DE/DE); Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE); GONDEK, Helga (DE/DE); Nothoffenstrasse 36, D-40589 Düsseldorf (DE); KAWA, Rolf (DE/DE); Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE); TESMANN, Holger (DE/DE); Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE).			
(54) Title: SUN SCREEN AGENTS			
(54) Bezeichnung: SONNENSCHUTZMITTEL			
(57) Abstract  The invention relates to the use of dialkyl carbonates as solvent or dispersing agent in UV filters. The carbonic acid esters display not only excellent dissolving or dispersing properties, but also a high spreading capacity, and they enhance UV absorption in a synergistic way.			
(57) Zusammenfassung  Vorgeschlagen wird die Verwendung von Dialkylcarbonaten als Löse- bzw. Dispergiemittel für UV-Lichtschutzfilter. Die Kohlensturester besitzen nicht nur ausgezeichnete Löse- bzw. Dispergiereigenschaften, sondern sind auch hochspaltend und verstärken die UV-Absorption in synergistischer Weise.			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	RS	Serbien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Sswasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Belgien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
RJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LA	Laothos	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Sonnenschutzmittel

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel mit einem Gehalt an Dialkylcarbonaten und UV-Lichtschutzfiltern sowie die Verwendung der Dialkylcarbonate als Lösemittel bzw. Dispergatoren für UV-Lichtschutzfilter.

### Stand der Technik

Bei der Herstellung von Sonnenschutzmitteln kommt es u.a. darauf an, die unlöslichen UV-Lichtschutzfilter so zuverlässig zu lösen bzw. zu dispergieren, daß eine Sedimentation auch bei längerer Lagerung vermieden wird. Aus der Kundeninformation **INFORMATION Kosmetik Nr.III/97** der Henkel KGaA vom Januar 1997 ist bekannt, daß Kokosfettsäureglycide, die unter der Marke Myritol 331 im Handel sind, gute Löseeigenschaften für kristalline UV-Lichtschutzfilter besitzen und im Vergleich zu unpolaren UV-Lichtschutzfiltern die UV-Absorption steigern. Sonnenschutzmittel, die diese Stoffe enthalten, sind beispielsweise auch aus der **DE-A1 19631792** (Henkel) bekannt. Neben der Stabilität der Zubereitungen ist es für den Verbraucher jedoch ein ebenso wichtiges Qualitätsmerkmal, daß sich die Mittel auf der Haut rasch und lang anhaltend verteilen, wozu es einer genau aufeinander abgestimmten Mischung von Ölkörpern aus verschiedenen Spreitbereichen bedarf. Im Fall von Sonnenschutzmitteln sind höhere Anteile von schnell spreitenden Ölen erforderlich, die rasch und gleichmäßige Spreitung der sensorisch schweren UV-Lichtschutzfilter unterstützen.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Ölkörper zur Verfügung zu stellen, die einerseits hochspreitend sind, gute Löse- bzw. Dispergiereigenschaften für UV-Lichtschutzfilter besitzen und gleichzeitg die UV-Absorption synergistisch unterstützen.

**Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Dialkylcarbonate und
- (b) UV-Lichtschutzfilter.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Dialkylcarbonate, insbesondere Di-n-octylcarbonat und Di-2-ethylhexylcarbonat, im Gegensatz zu anderen hochspreitenden Ölen wie beispielsweise Dialkylethern oder Cyclomethicone ein deutliches höheres Lösevermögen für UV-Lichtschutzfilter besitzen und zudem die UV-Absorption noch in synergistischer Weise verstärken. Somit ist der Fachmann nunmehr in der Lage, eine Spreitkaskade aus hoch- und mittelspreitenden Ölen aufzubauen, die hohe Anteile an UV-Lichtschutzfiltern stabil zu lösen bzw. zu dispergieren vermag. Des weiteren kann die Einsatzkonzentration der Filtersubstanzen, die für den angestrebten Lichtschutzfaktor kalkuliert worden ist, reduziert werden, was letztlich bei gleichem Leistungsvermögen zu einer Verminderung der Rohstoffkosten führt.

Dialkylcarbonate

Dialkylcarbonate stellen formal Ester der Kohlensäure dar und folgen vorzugsweise der Formel (I),



in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 12 und vorzugsweise 12 bis 50 und insbesondere 15 bis 25 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Stoffe werden erhalten, indem man beispielsweise Dimethyl- oder Diethylcarbonat mit den entsprechenden Fettalkoholen in an sich bekannter Weise umestert. Demzufolge können die Fettcarbonate symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein. Vorzugsweise werden jedoch Carbonate eingesetzt, in denen  $R^1$  und  $R^2$  gleich sind und für Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen stehen. Besonders bevorzugt sind Umesterungsprodukte von Dimethyl- bzw. Diethylcarbonat mit Octanol, 2-Ethylhexylalkohol, Decanol, Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol in Form ihrer Mono- und Diester bzw. deren technischen Mischungen sowie Guerbetalkoholen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen. Aus anwendungstechnischer Sicht hat sich der Einsatz von Di-n-octylcarbonat bzw. Di-2-ethylhexylcarbonat, die eine Spreitung nach Zeidler von 1600 mm<sup>2</sup>/10 min besitzen, bewährt. Die Einsatzmenge der Dialkylcarbonate kann 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 8 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Mittel – betragen.

UV-Lichtschutzfilter

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. -norcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP-B1 0693471** beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon, wie in der **EP-A1 0818450** beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo[5.2.1.0]decan-Derivate, wie in der **EP-B1 0694521** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen

Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in *SÖFW-Journal* 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester ) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropional, Di-stearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocystein-sulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu\text{mol/kg}$ ), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phylinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Humin-säure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakarzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Dialkylcarbonate und insbesondere Di-n-octyl- bzw. Di-2-ethylhexylcarbonat besitzen ausgezeichnete Löseigenschaften für UV-Lichtschutzfilter, sind hoch spreitend und verstärken die UV-Absorption in synergistischer Weise. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Löse- bzw. Dispergiemittel für UV-Lichtschutzfilter.

Die Sonnenschutzmittel können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten. Der Feststoffgehalt der Zubereitungen liegt üblicherweise im Bereich von 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-%.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als weitere **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimethylol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Silikonöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;

- (2) C<sub>12-18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6-22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 1165574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12-18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE-PS 20 24 051** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8-18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.



Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{12-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylenquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligolucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -di-ester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeigter Homologenverteilung oder Alkyloligolucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glycende, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Alantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als **Pigmente** mit Lichtschutzeigenschaften kommen feinverteilte Metalloxide wie beispielsweise Titandioxid oder Zinkstearat in Frage. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%; .
- Methylvolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxylethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyacetone.

Als **Parfümöle** seien genannt die Extrakte von Blüten (Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemon-

gras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Moschus, Zibet und Castoreum. Als synthetische bzw. halbsynthetische Parfümöle kommen Ambroxan, Eugenol, Isoeugenol, Citronellal, Hydroxycitronellal, Geraniol, Citronellol, Geranylacetat, Citral, Ionon und Methylionon in Betracht.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

## Beispiele

Tabelle 1 gibt die anwendungstechnischen Eigenschaften von Dialkylcarbonaten im Vergleich zu anderen hochspreitenden Ölen wieder.

**Tabelle 1**  
Eigenschaften hochspreitender Öle

Ölkörper/ Performance	Di-n-octylcarbonat	Di-2-ethylhexylcarbonat	Dicaprylylether	Cyclomethicone
Spreitung nach Zeidler [mm <sup>2</sup> /10min]	1600	1600	1600	> 1600 (flüchtig)
Absorptionssteigerung* [%]; [Paraffinöl = 100 %]	+ 20	+18	+ 5	+ 17
Löslichkeit [Gew.-%]				
- Benzophenon-3	40	38	5	5
- Methylbenzyliden- campher	20	18	5	1

\*) Bedingungen: 5 ppm Octylmethoxy Cinnamate, UV-spektrometer, 1 cm Küvette, 308 nm

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Rezepturbeispiele 1 bis 7 erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Beurteilt wurde die Stabilität der Formulierungen nach Lagerung über 4 Wochen bei 40°C; (+) bedeutet hier stabil, (-) Sedimentation.

**Tabelle 2**  
**Rezepturbeispiele**

<b>Zusammensetzung</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
Cetearylglucoside (and) Cetearyl Alkohol	4,2	5	-	-	-	-	-	-	-
Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	4	-	-	-	-	-	-
Sodium Stearate	-	-	-	3	-	-	-	-	-
Ceteareth-20	-	-	-	1	-	-	-	-	-
Cetyl Dimethicone Copolyol	-	-	-	-	4	-	-	-	-
Polyglyceryl-3 dimerat	-	-	-	-	-	4	-	-	-
Polyglyceryl-3 Disostearate	-	-	-	-	1	1	1	1	-
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	-	-	-	-	-	3	3	3
Hydrogenated Palm Glycerides	2	-	5	6	-	-	-	-	-
Zink Stearate	-	-	-	-	1	1	1	1	1
Di-n-octylcarbonat	8	-	8	8	8	8	8	-	-
Di-2-ethylhexylcarbonat	-	8	-	-	-	-	-	-	-
Dicaprylyl Ether	-	-	-	-	-	-	-	8	14
Coco Glycerides	6	-	6	6	6	-	6	6	-
Octyl Methoxycinnamate	5	5	5	5	-	5	5	5	-
4-Methylbenzyliden Camphor	3	3	-	3	3	3	3	3	3
Benzophenon-3	4	4	4	4	4	4	-	4	4
Titanium Dioxide	1	1	-	1	1	1	1	-	1
Zink Oxide	1	1	1	-	1	1	-	1	1
Octyl Triazone	1	1	1	1	1	1	1	1	-
Glycerin (86 Gew.-%ig)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Wasser	ad 100								
<b>Stabilität nach 4 w (40°C)</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

Tabelle 3  
Weitere Rezepturbispiele\*

Zusammensetzung	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate	2	3	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyglyceryl-3-Diisostearate	4	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetyl Dimethicone Copolyol	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	4	-	-	-	-	4	-	-
Sodium Cetylphosphate	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	1
Ceteareth 20	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	3	-
Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycenn	-	-	-	-	-	3	-	-	2,7	2,5	-	-
Beeswax	3	2	5	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Glyceryl Stearate	-	-	-	-	-	2	4	-	-	-	6	4
Myristyl Alcohol	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-
Cetearyl Alcohol	-	-	2	-	2	4	2	4	1	4	2	1
PVP / Hexadecen Copolymer	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	2
Cocoglycendes	5	-	10	-	8	6	6	-	-	5	10	5
C <sub>12/15</sub> Alkyl Benzoate	-	6	-	2	-	-	3	-	-	-	-	2
Dicaprylyl Carbonate	5	-	6	8	-	5	-	3	5	4	8	6
Diocetyl Carbonate	-	4	-	-	6	-	4	4	-	-	-	-
Oleyl Erucate	2	-	3	5	6	3	3	-	-	5	2	4
Dicaprylyl Ether	3	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
Mineral Oil	-	4	-	4	-	2	-	10	-	-	-	-
Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	7	3	7	4	-	-	-	17	1	-	-
Panthenol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Bisabolol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tocopherol / Tocopherol Acetate	1	2	2	4	2	3	3	5	1	1	3	4
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	3	-	-	3	-	-	2	-	-	2	-	-
Octocrylene	-	4	-	-	-	4	5	-	-	-	-	10
Benzophenone-3	1,5	-	-	2	1,5	-	-	-	1	2	1	-
4-Methylbenzylidene Camphor	-	2	-	-	-	-	2	-	-	2	2	-
Isoamyl p-Methoxycinnamate	5	-	4	-	2	-	4	10	4	-	3	-
Octyl Methoxycinnamate	5	-	4	3	2	3	4	-	4	10	3	-
Octyl Triazone	2	3	1	1	1	1	2	-	2	1	1	3
Butyl Methoxydibenzoylmethane	-	-	2	-	-	2	-	3	-	-	-	2
Zinc Oxide	-	6	6	-	4	-	-	-	5	-	-	5
Titanium Dioxide	-	2	2	-	-	-	-	5	5	-	5	-
Magnesium Aluminium Silicates	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	-
Xanthan Gum	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	0,5	-
Carbomer	-	-	-	-	-	0,5	0,2	-	-	0,5	-	0,2
Glycerin	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100											

\*1) 8 = W/O-Sonnenschutzcreme, 9-11 = W/O-Sonnenschutzlotionen, 12,15,16,19 = O/W-Sonnenschutzcremes, 13,14,17,18 = O/W-Sonnenschutzcremes

# Patentansprüche

---

1. Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Dialkylcarbonate und
- (b) UV-Lichtschutzfilter.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Dialkylcarbonate der Formel (I) enthalten,



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Di-n-octylcarbonat und/oder Di-2-ethylhexylcarbonat enthalten.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 1 bis 30 Gew.-% Dialkylcarbonate – bezogen auf die Mittel – enthalten.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von 3-Benzylidencampher und dessen Derivaten, 4-Aminobenzoesäurederivaten, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzophenonderivaten, Benzalmalonsäuren, Triazinderivaten, Propan-1,3-dionen, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäuren, Benzophenonsulfonsäuren, Benzoylmethanderivaten, feindispersen Metalloxiden, Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die UV-Lichtschutzfilter in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Mittel – enthalten.
7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weitere Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Fettalkoholen, Estern von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guer-

betalkoholen, Triglyciden auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, Estern von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, Guerbetcarbonaten, Dialkylethen, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.

8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie weiterhin Emulgatoren enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von
  - (1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
  - (2) C<sub>12-18</sub>-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
  - (3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten;
  - (4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
  - (5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - (6) Polyolestem;
  - (7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
  - (8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden ;
  - (9) Trialkylphosphaten sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphaten;
  - (10) Wollwachsalkoholen;
  - (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechende Derivaten;
  - (12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischestern von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen sowie
  - (13) Polyalkylenglycolen.
9. Verwendung von Dialkylcarbonaten als Löse- bzw. Dispergiemittel für UV-Lichtschutzfilter.